

MONITORING I TERENOWE BADANIA JAKOŚCI POWIETRZA Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROMETRU MASOWEGO

Łukasz Dubiel, Andrzej Wal, Marian Kuźma

Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Katedra Fizyki Doświadczalnej

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wykorzystanie spektrometru masowego Prisma Plus QMG 220 2M dla monitoringu powietrza w badaniach terenowych zanieczyszczenia środowiska. Opisano zasadę działania spektrometru z kwadropolowym filtrem mas. Przedstawiono metodologię wykonania pomiarów oraz interpretację uzyskanego widma powietrza z okolicy Nowej Sarzyny.

Słowa kluczowe: monitoring środowiska, zanieczyszczenia powietrza, ochrona powietrza, spektrometria masowa

MONITORING AND ENVIRONMENTAL RESEARCH OF AIR QUALITY WITH THE USE OF MASS SPECTROMETRY

Abstract. In the paper the use of mass spectrometer Prisma Plus QMG 220 2M for mobile monitoring of air in the regional research of environmental pollution is presented. The spectrometer with quadruple filter is addressed and the methodology of measurements and interpretation of obtained spectrum of air from the vicinity of Nowa Sarzyna is discussed.

Keywords: environmental monitoring, air pollution, air safety, mass spectrometry

Wstęp

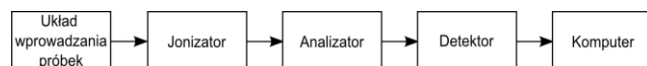
Spektrometria masowa nie jest nową metodą analityczną, gdyż początki jej formowania oraz odkrycia z tym związane, to przełom XIX i XX stulecia. Największy wpływ na rozwój spektrometrii masowej, przynajmniej w okresie początkowym miał J.J. Thomson. Skonstruował aparaturę, która pozwalała wyznaczyć stosunek masy do ładunku jonu na podstawie jego odchylenia we wzajemnie równoległych polach: elektrycznym i magnetycznym. Obecnie jest to metoda wchodząca w zakres studiów fizyki, chemii, inżynierii materiałowej [1, 3, 5, 7, 10].

Od czasu powstania spektrometria masowa znacznie się rozwinęła i znalazła zastosowanie w różnych dziedzinach. W tym artykule przedstawiono koncepcję wykorzystania spektrometru z kwadropolowym filtrem mas w monitoringu powietrza, a także zaprezentowano przykładowe wyniki.

Jednym z czynników, który może przemawiać za użytecznością spektrometrii masowej w badaniach powietrza jest fakt, iż w spektrometrii masowej do identyfikacji substancji konieczna jest jej naprawdę niewielka ilość (w zależności od aparatu są to wielkości rzędu ppb). Możliwe jest wykrycie składników drugorzędnych powietrza [4] oraz zanieczyszczeń lub innych substancji występujących w śladowych ilościach.

Fakty te przemawiają za wykorzystaniem tej techniki pomiarowej do badań środowiskowych [9], w tym oznaczania związków organicznych [2, 6] oraz aerozoli atmosferycznych [8]. Należy jednak zauważyć, że wykrywaniu określonych związków towarzyszy wybór komplementarnej metody jonizacji [np. 2].

Znanych jest kilka typów spektrometrów masowych, zupełnie różniących się zasadą działania. Jednak niezależnie od swojej konstrukcji, zadaniem każdego spektrometru masowego jest rozdział i identyfikacja jonów ze względu na stosunek masy do ładunku (m/z), ponadto wszystkie aparaty zbudowane są z kilku podstawowych elementów (rys. 1).

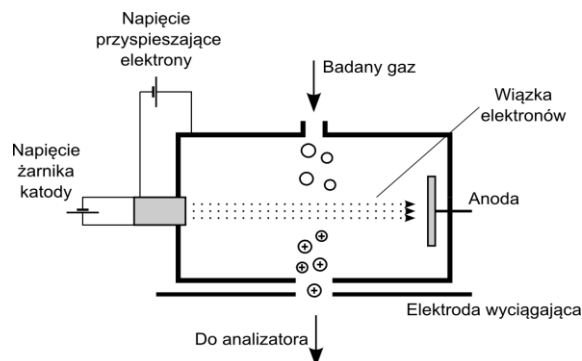


Rys. 1. Schemat elementów spektrometru masowego

Najważniejsze elementy spektrometru masowego to:

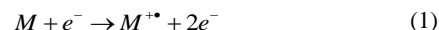
- jonizator – pierwszy i zarazem bardzo ważny etap w analizie z użyciem spektrometru masowego jest jonizacja substancji; cząsteczki nienaelektryzowane nie są rejestrowane przez spektrometr masowy,
- analizator – jego zadaniem jest filtracja jonów ze względu na wartość (m/z),
- detektor – zlicza jony, które przeszły przez analizator.

Dobór poszczególnych elementów spektrometru jest zdefiniowany tym, do jakiego celu zostanie on wykorzystany. Przy kompletowaniu aparatury spektrometrycznej pierwszym krokiem powinien być wybór metody jonizacji. Dobór odpowiedniej metody jest istotny, ponieważ spektrometria masowa może rejestrować wyłącznie substancje naelektryzowane, a cząsteczki obojętne nie dostarczają żadnych informacji. Ponadto sposób jonizacji substancji będzie miał bezpośredni wpływ na wygląd uzyskanego widma. Jedną z popularniejszych metod uzyskiwania jonów jest metoda jonizacji elektronami (EI – electron ionization). W spektrometrze Prisma Plus QMG 220 2M zastosowana została właśnie ta metoda. Schemat komory jonizacyjnej tego typu został przedstawiony na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat źródła jonów EI

Cząsteczki badanego gazu zostają wprowadzone do komory, gdzie zderzają się z elektronami:



gdzie: M – molekuła, e^- – elektron, M^{+*} – kationorodnik.

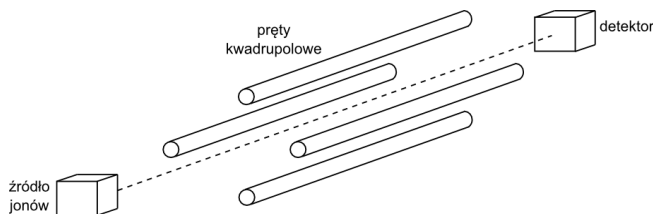
Zwykle tworzone są dodatnie jony jednokrotnie zjonizowane poprzez pozbawienie cząsteczki jednego elektronu, wówczas masa badanej molekuły jest równa masie jonu rejestrowanego w widmie, z dokładnością do masy elektronu.

Mimo, że metoda nazywana jest również bombardowaniem elektronami, to z racji tego, iż elektron jest znacznie mniejszy od cząsteczki, nie można mówić o zderzeniu w klasycznym rozumieniu. Proces jonizacji cząsteczek poprzez bombardowanie elektronami można opisać na gruncie mechaniki kwantowej [3]. Elektron można związać z falą o długości λ , jeśli taki elektron znajdzie się odpowiednio blisko cząsteczki i długość λ jest rzędu długości wiązania w cząsteczce, wówczas możliwe jest wystąpienie interferencji, której skutkiem będzie wybiecie elektronu z cząsteczki.

Kolejnym krokiem w trakcie identyfikacji substancji jest separacja i analiza uzyskanych jonów.

1. Spektrometr z kwadrupolowym analizatorem mas. Spektrometr Prisma Plus QMG 220 M2

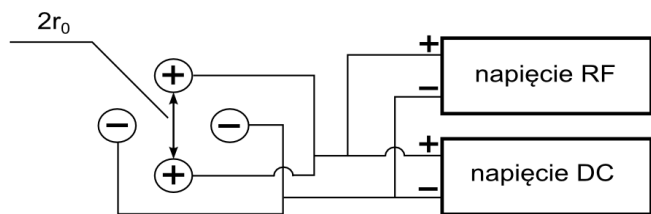
Separację jonów ze względu na stosunek ich masy do ładunku można zrealizować na kilka sposobów, w zależności od rodzaju zastosowanego analizatora. Coraz większą popularność zyskują spektrometry z analizatorem kwadrupolowym.



Rys. 3. Schemat kwadrupolowego filtra mas

Analizator kwadrupolowy składa się z czterech długich, równoległe rozmieszczonych prętów. Odległość pomiędzy przeciwległymi prętami wynosi $2r_0$.

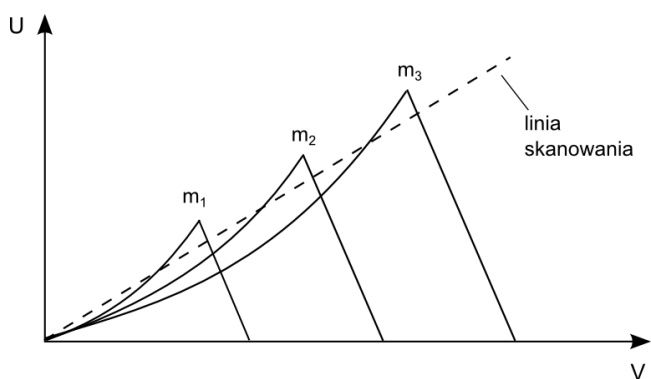
Do prętów zostaje przyłączone stałe napięcie oraz potencjał zmieniający się z częstością radiową. Jon wpadając do takiego analizatora pod wpływem nakładających się pól elektrycznych, będzie się poruszał po bardzo złożonym torze.



Rys. 4. Schemat rozmieszczenia prętów kwadrupolowych

Te spośród jonów, które będą posiadały amplitudy mniejsze niż odległość $2r_0$ między przeciwległymi prętami, przejdą przez filtr kwadrupolowy i dotrą do detektora. Pozostałe, posiadające nieskończone amplitudy zostaną zatrzymane na prętach kwadrupola.

Zmieniając wartości napięcia stałego U oraz V zmieniającego się z częstotliwością radiową, przy jednoczesnym utrzymaniu stałego stosunku U/V , będzie można uzyskać rozdział jonów ze względu na ich masy, czyli przez analizator będą mogły przejść wyłącznie jony o zadanej masie.



Rys. 5. Obszary stabilności jonów o różnych masach oraz przebieg skanowania w kwadrupolowym analizatorze mas

Nie wątpliwie zaletą kwadrupolowego analizatora mas jest stosunkowo proste sterowanie oraz niewielkie gabaryty. Problem takiego filtra jest brak możliwości rozróżnienia jonów o jednakowych masach nominalnych (nakładanie się obszarów stabilności).

2. Metodologia pomiarów

W badaniach zastosowano spektrometr masowy Prisma Plus QMG 220 M2, który daje możliwość dokonania pomiarów powietrza z bezpośredniego otoczenia aparatu. Przyrząd jest wyposażony także w butle pozwalające na zbieranie próbek powietrza z dowolnego miejsca.

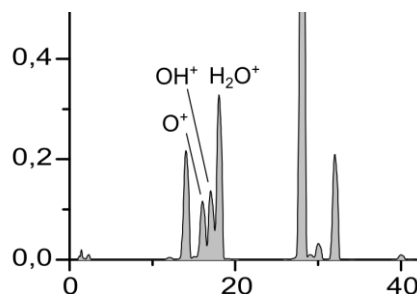
Próbkę powietrza pobiera się do metalowej kuwety, którą przed pobraniem starannie się opróżnia do ciśnienia 10^{-7} mbar. Do tego celu stosuje się pompę turbomolekularną zamontowaną w spektrometrze. Procedura odpompowania kuwety obejmuje odpompowanie do próżni wstępnej (10^{-3} mbar), a następnie odpompowania do próżni wysokiej. Po kilkukrotnym użyciu, kuwetę należy wygrzać, aby pozbyć się zanieczyszczeń zgromadzonych na ściankach naczyń.

Powietrze pobiera się odkręcając zawór kuwety w miejscu, gdzie chcemy pobrać próbkę. Po podłączeniu kuwety do spektrometru, dozujemy powietrze w niewielkich ilościach precyzyjnym zaworem iglicowym, kontrolując wszelkie zmiany ciśnienia w spektrometrze. Ciśnienie robocze w komorze spektrometru winno być od 1 do $9 \cdot 10^{-6}$ mbar. Pomiary wykonuje się przy ciągłym przepływie powietrza.

Spektrometr Prisma Plus QMG220 M2 współpracuje z oprogramowaniem QUADERA. Program daje możliwość wyboru jednego z trzech rodzajów pomiarów:

- Pomiary typu Scan – w wyniku uzyskuje się widmo przedstawiające natężenia prądu jonowego dla poszczególnych wartości m/z . Należy jedynie wybrać początkową masę i zakres skanowania. Widma przedstawione w dalszej części pracy zostały zarejestrowane przy użyciu szablonu Scan.
- Pomiary MID (Multiple Ion Detection) – rejestruje wartości prądu jonowego dla wybranych m/z , a właściwie jego zmiany w czasie. Wynikiem pomiarów typu MID jest przebieg przedstawiający zmiany prądu jonowego w czasie dla wybranych wartości m/z .
- Pomiary MCD (Multiple Concentration Determination) – bazują na projektach MID. Projekty tego typu są używane jeśli chce się uzyskać informacje na temat koncentracji wybranych substancji znajdujących się w badanej mieszaninie gazów

Zagadnienie interpretacji widm uzyskiwanych w spektrometrii masowej nie jest zagadnieniem trywialnym, nie istnieją również żadne reguły, które pozwalałyby jednoznacznie zidentyfikować występujące w widmie piki i przypisać je odpowiednim molekułom lub pierwiastkom. Najprostsze widma masowe uzyskuje się dla pierwiastków w stanie atomowym. Widmo znacznie się komplikuje, jeśli jonizowana substancja występuje w formie cząsteczek. Nawet dla nieskomplikowanych molekuł, jak na przykład cząsteczka H_2O , widmo masowe będzie zawierało piki pierwiastków tworzących molekułę, piki odpowiadające całej molekułce oraz piki powiązane z produktami jej rozpadu.



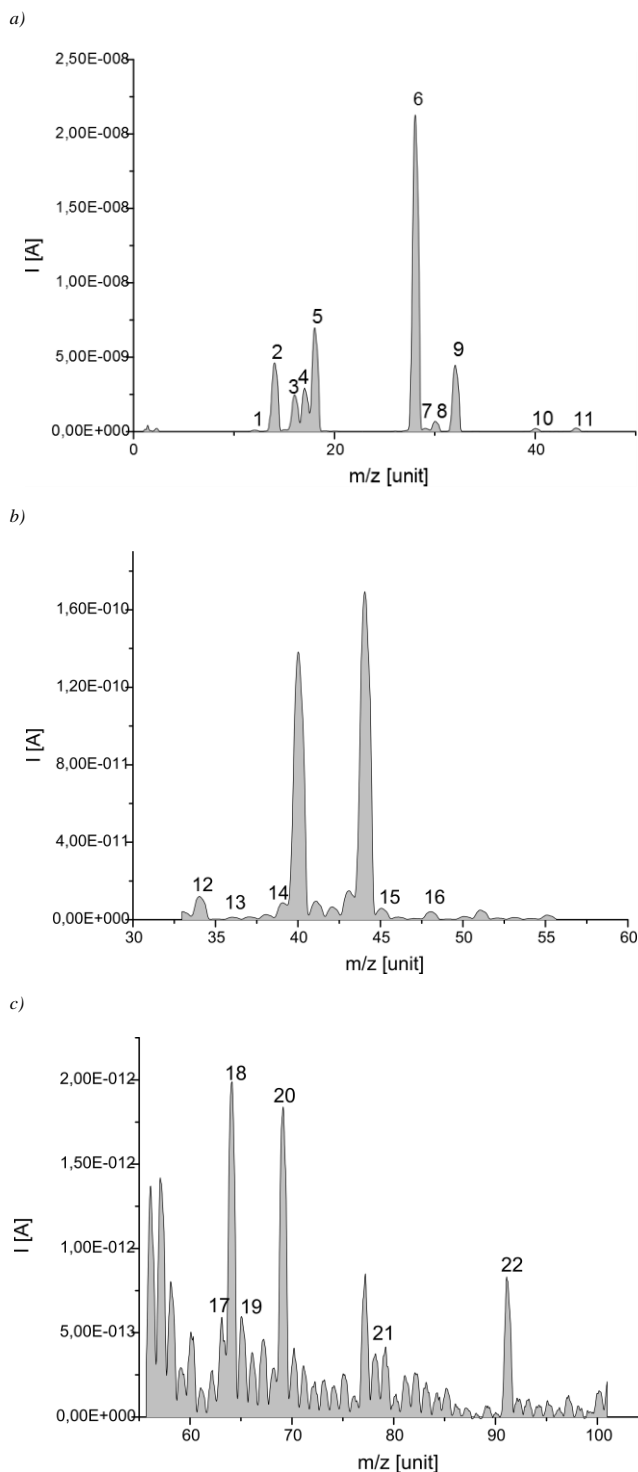
Rys. 6. Fragmentacja molekuły H_2O

W trakcie analizy widma masowego bardzo użyteczne okazują się piki izotopowe. Rejestrując widmo dla pierwiastków posiadających trwałe izotopy, należy się spodziewać, że widoczny będzie wysoki pik izotopu o największej abundancji oraz niższe piki pozostałych izotopów.

W trakcie identyfikacji pików występujących w widmie masowym, oprócz wskazówek związanych z pikami izotopowymi oraz znanymi drogami fragmentacji, można korzystać z dostępnych bibliotek widm masowych [12]. Należy przy tym pamiętać, że wygląd uzyskanego widma bezpośrednio zależy od zastosowanej metody jonizacji oraz typu analizatora.

3. Pomiary i analiza wyników

W niniejszej pracy zawarto wyniki badania składu powietrza z okolic Nowej Sarzyny w odległości 2 km od miasta (12.05.2014).



Rys. 7. Widmo masowe badanego powietrza w przedziale: 1-50 u (a), 33-55 u (b), 55-100 u (c)

Widmo powietrza zostało przedstawione w trzech fragmentach (rys. 7). Takie postępowanie jest zasadne, ponieważ różnica w koncentracji poszczególnych składników powietrza jest

znacząca [4], co przekłada się na intensywność pików widocznych w widmie. Rejestracja widma powietrza w fragmentach pozwala na przedstawienie pików substancji występujących w śladowych ilościach.

W pierwszym fragmencie widma (rys. 7a) widoczne są piki pochodzące od głównych składników powietrza. Zarejestrowane widmo zawiera charakterystyczne elementy, takie jak na przykład piki związane z rozpadem molekuły H_2O (piki 3-5), czy piki związane z molekułą N_2 (piki 2, 6, 7). Mimo, iż przeprowadzono badania jakościowe, na podstawie wysokości poszczególnych pików, a dokładniej w oparciu o zachowane proporcje pomiędzy wysokościami pików, można stwierdzić, że badana próbka nie odbiega od wzorcowego powietrza.

Taka analiza nie jest jednak kompletna. Należy przeprowadzić identyfikację pozostałych obszarów widma powietrza. Kolejne obszary skanowania zostały dobrane tak, aby ominąć linie o największej wartości prądu jonowego, dzięki czemu widoczne są również bardzo niskie piki. W zależności od koncentracji składnika, natężenia prądu jonowego dla poszczególnych pików mogą się różnić o kilka rzędów wielkości.

Zmieniając skalę będzie widocznych bardzo wiele pików o podobnej intensywności. Wówczas przypisanie danego piki określonej molekuły lub produktowi jej fragmentacji może okazać się niemożliwe. Oprócz sygnału pochodzącego od badanej substancji, rejestrowane mogą być różne szumy. Dlatego podjęto próbę odnalezienia w widmie pików świadczących o wystąpieniu w badanym powietrzu substancji, których obecność ma bezpośredni wpływ na jakość powietrza i jest monitorowana przez powołane do tego laboratorium [11]. Ważniejsze substancje w tej grupie, to: tlenki azotu (NO_x), tlenki siarki (SO_x), dwutlenek węgla (CO_2), tlenek węgla (CO), benzen (C_6H_6).

Jednoznaczna identyfikacja wszystkich pików w zarejestrowanym widmie jest bardzo trudna. Problemem jest niewystarczająca zdolność rozdzielcza przyrządu, nie pozwalająca rozróżnić pików związanych z molekułami mającymi zbliżone masy. W tabeli 1 zamieszczono rozpoznane piki w badanym powietrzu.

Tabela 1. Identyfikacja pików w widmie masowym badanego powietrza (rys. 7)

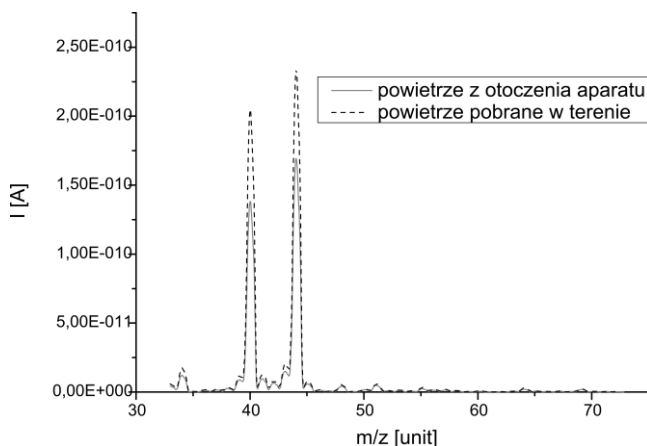
Nr piku	m/z	Jon	Uwagi
1	12	$^{12}C^+$	
2	14	$^{14}N^+, ^{14}N_2^{++}$	składnik główny
3	16	$^{16}O^+$	fragmentacja $^{16}H_2^{16}O$
4	17	$^{16}O^+H^+$	fragmentacja $^{16}H_2^{16}O$
5	18	$^1H_2^{16}O^+$	para wodna
6	28	$^{14}N_2^+, ^{12}C^{16}O^+$	mała rozdzielczość
7	29	$^{14}N^{15}N^+$	pik izotopowy
8	30	$^{14}N^{16}O^+$	
9	32	$^{16}O_2^+$	składnik główny
10	40	$^{40}Ar^+$	składnik główny
11	44	$^{12}C^{16}O_2^+$	składnik główny
12	34	$^1H_2^{32}S^+$	
13	36	$^1H_2^{34}S^+$	pik izotopowy
14	39	$^{12}C_3H_3^+$	fragmentacja $^{12}C_6H_6$
15	45	$^{13}C^{16}O_2^+$	pik izotopowy
16	48	$^{32}S^{16}O^+$	
17	63	$^{31}S^{16}O_2^+$	pik izotopowy
18	64	$^{32}S^{16}O_2^+$	
19	65	$^{131}Xe^{++}$	
20	69	$^{12}C^{19}F_3^+$	
21	78	$^{12}C_6H_6^+$	
22	92	$^{12}C_7H_7^+$	

W widmie powietrza pobranego w okolicach Nowej Sarzyny nie wykryto szczególnie niebezpiecznych substancji. W badanej próbce powietrza wykryto ślady tlenku oraz dwutlenku siarki, tlenku azotu i benzenu, jednak na tym etapie analizy, nie można stwierdzić, czy występują one w ilości przekraczającej dopuszczalne normy.

W celu porównania wyników badań powietrza z okolicy Nowej Sarzyny z powietrzem z innego regionu województwa, dokonano pomiaru powietrza w laboratorium.

W trakcie pomiarów powietrza „laboratoryjnego” nie korzystano z kuwety na powietrze, lecz dokonano pomiaru powietrza bezpośrednio z otoczenia spektrometru. Procedura badania powietrza z otoczenia aparatu, przebiega tak jak

w przypadku pomiarów z kuletą, z tym, że pomija się wszystkie czynności związane z przygotowaniem kulety i badane powietrze z otoczenia jest doprowadzane do spektrometru bezpośrednio przez zawór iglicowy.



Rys. 8. Zestawienie fragmentów widma mas powietrza pobranego w okolicy Nowej Sarzyny oraz powietrza pobranego z otoczenia aparatu

Porównując cały obszar widma powietrza pobranego w terenie oraz powietrza pobranego bezpośrednio z otoczenia spektrometru, nie widać wyraźnych różnic pomiędzy obiema próbkami. Jedyne co różni obydwa widma, to wartości rejestrowanego prądu jonowego.

Proponowana, opcjonalna sugestia: Porównując cały obszar widma powietrza pobranego w terenie oraz powietrza pobranego bezpośrednio z otoczenia spektrometru, widać różnice ilościowe natężeń prądów jonowych dla zidentyfikowanych rodzajów jonów.

4. Podsumowanie

Spektrometria masowa jest metodą analityczną, która może być stosowana w monitoringu powietrza. Dzięki możliwości pobierania próbek powietrza z dowolnego miejsca doskonale sprawdza się w badaniach terenowych. Korzystając z tej metody można kontrolować jakość powietrza poza obszarami monitorowanymi przez stacje WIOS.

W artykule przedstawiono analizę składu powietrza z okolicy Nowej Sarzyny. Przedstawione zostały wyniki badań jakościowych, jednak użyty spektrometr pozwala również na prowadzenie analizy ilościowej, wymaga to jednak przygotowania wzorcowych próbek powietrza. Prezentowane wyniki są próbą analizy widma powietrza w celu zidentyfikowania możliwie, jak największej liczby z pośród występujących w nim substancji. Bardziej efektywnym i praktycznym zastosowaniem dla spektrometru masowego w pomiarach środowiskowych, jest jednak śledzenie obecności, lub pomiar koncentracji jednego wybranego związku (grupy związków).

Dużą zaletą opisanej metody jest możliwość wykrycia substancji występujących w śladowych ilościach. Duża czułość przyrządu niesie pewne konsekwencje. W trakcie pomiarów, pewna ilość badanej substancji będzie się gromadzić na ściankach komory spektrometru. Nagromadzone zanieczyszczenia mogą przekłamywać wyniki. Kolejnym czynnikiem utrudniającym identyfikację są zanieczyszczenia pochodzące od pomp próżniowych będących na wyposażeniu spektrometru masowego. Aby minimalizować wpływ tych czynników na wyniki badań, przed rozpoczęciem pomiarów należy pamiętać o wygrzaniu oraz starannym odpompowaniu spektrometru.

Podziękowania

Pomiary zostały przeprowadzone w Laboratorium Badań i Kontroli Środowiska w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Literatura

- [1] Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [2] Fortner E. C., Zheng J., Zhang J., Kington W. B., Volkamer R. M., Sheehy P., Molina L., Andre. M.: Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2009, 467-481.
- [3] de Hoffman E., Charette J., Strobant V.: Spektrometria mas, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
- [4] Iribarne J. V., Cho H. R.: Fizyka atmosfery, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1988.
- [5] Johnstone R. A. W., Rose M. E.: Spektrometria mas: Podręcznik dla chemików i biologów. Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [6] Kucharska M., Wesołowski W., Gromiec J.: Cyklopentan. Oznaczenie w powietrzu środowiska pracy metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, *Podstawy i Metody Ochrony Środowiska pracy*, nr 1(79), 2014, 69-82.
- [7] Lee T. A.: A beginner's guide to mass spectral interpretation, John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [8] Pratt K. A., Prather K. A.: Mass Spectrometry of Atmospheric Aerosols – Recent Developments and Application. Part I: Off-line Mass Spectrometry Techniques, *Mass Spectrometry Reviews*, 31, 2012, 1-16.
- [9] Richardson S. D.: Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues, *Analytical Chemistry*, 78, 2006, 4021-4046.
- [10] Żuk W.: Spektrometria masowa, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1956.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz.U.2012.1032.)
- [12] <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Mgr inż. Łukasz Dubiel

e-mail: lukaszdubiel@onet.pl

Ukończył studia inżynierskie na Wydziale Matematyki i Fizyki Stosowanej Politechniki Rzeszowskiej oraz uzupełniające studia magisterskie w kierunku Fizyka Techniczna na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego. Interesuje się zastosowaniem metod fizyki kwantowej w badaniach środowiska.



Dr Andrzej Wal

e-mail: wal@univ.rzeszow.pl

Pracownik Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego na Uniwersytecie Rzeszowskim, kierownik Pracowni Badań Składu Gleby, Wody i Powietrza w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej. Zainteresowania naukowe obejmują między innymi: wykorzystanie metod fizycznych w monitoringu środowiska, własności układów niskowymiarowych w polu magnetycznym, nanotechnologia.



Dr hab. Marian Kuźma, prof. UR

e-mail: kuzma@ur.edu.pl

Fizyk, profesor Uniwersytetu Rzeszowskiego, kierownik Laboratorium Badań i Kontroli Środowiska w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR. Główna tematyka badawcza to zastosowanie laserów dużej mocy w modyfikacji własności metali i półprzewodników. Wykonał wiele prac na temat laserowego otrzymywania cienkich warstw półprzewodników CdTe i CdHgTe. W zakresie prac teoretycznych bada jednowymiarowe, skończone magnetyki Heisenberga z zastosowaniem podstawienia Bethgo. Obecnie pracuje nad materiałami (półprzewodniki, półmetale), które miałyby zastosowanie w spintronice



otrzymano/received: 2014.07.28

przyjęto do druku/accepted: 2014.11.04